

**Method and device for manufacture of a metal-plastics-bond.**

Patent Number: EP0580944  
Publication date: 1994-02-02  
Inventor(s): TILLER HANS-JUERGEN PROF DR (DE); MAGNUS BRIGITTE (DE); OPPAWSKY STEFFEN (DE); SCHOEDEL DIETER DR (DE)  
Applicant(s): HERAEUS KULZER GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ EP0580944, B1  
Application Number: EP19930103917 19930311  
Priority Number (s): DE19924225106 19920730  
IPC Classification: C23C18/12; C23C16/40  
EC Classification: C23C16/40B2, C23C16/02F, C23C16/515  
Equivalents: ☐ DE4225106  
Cited patent(s): EP0327311; US4981724; US4900591; US4099990; EP0387403; EP0299754; EP0151233

**Abstract**

The present invention relates to a process and a device for producing a metal/plastics bond (composite), in particular for dental prostheses, an adhesion-promoting oxide layer being built up on a metallic part and then being bonded to a (dental) plastic, an electrical voltage being maintained between the metallic part and an electrode adjacent to it and an organosilicon compound being introduced into the space between the electrode and the part to form the oxide layer. To provide a process and a device with which a SiO<sub>x</sub> adhesion layer can be applied to a metal substrate and with which it is also possible to select the region to be coated, an electrode having a rod-shaped or needle-shaped tip is used and atmospheric pressure, at most, is maintained in the discharge space, a potential difference in the range from 1 to 15 kV, with a field intensity in the range from 0.5 to 1.5 kV per millimetre, is generated between the electrode and the part, and a carrier-gas jet, in which an organosilicon and/or organometallic compound is dispersed in finely distributed form, is directed at least onto the surface of the part in the region of the discharge zone.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 580 944 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93103917.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 18/12, C23C 16/40**

(22) Anmeldetag: 11.03.93

(30) Priorität: 30.07.92 DE 4225106

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.02.94 Patentblatt 94/05

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR IT

(71) Anmelder: HERAEUS KULZER GMBH  
Heraeusstrasse 12-14  
D-63450 Hanau(DE)

(72) Erfinder: Tiller, Hans-Jürgen, Prof. Dr.  
Ibrahimstrasse 23  
O-6900 Jena(DE)  
Erfinder: Magnus, Brigitte  
Boegeholdstrasse 20  
O-6900 Jena-Winzerla(DE)  
Erfinder: Schödel, Dieter, Dr.  
Abeggstrasse 5  
W-6200 Wiesbaden(DE)  
Erfinder: Oppawsky, Steffen  
Gartenfeldstrasse 22A  
W-6380 Bad Homburg(DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes, insbesondere für die Dentalprothetik, wobei auf einem metallischen Teil eine haftvermittelnde Oxidschicht aufgebaut wird, die dann mit einem (Dental-) Kunststoff verbunden wird, wobei zwischen dem metallischen Teil und einer ihr benachbarten Elektrode eine elektrische Spannung aufrechterhalten wird und wobei eine siliziumorganische Verbindung in den Raum zwischen der Elektrode und dem Teil zur Bildung der Oxidschicht eingeleitet wird. Um ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, mit der eine SiO<sub>x</sub>-Haftschicht auf einen Metallträger aufgebracht werden kann und mit der es weiterhin möglich ist, den zu beschichtenden Bereich zu selektieren, wird eine stab- oder nadelförmige Spitze aufweisende Elektrode eingesetzt und im Entladungsraum höchstens Atmosphärendruck aufrechterhalten wird, wird zwischen Elektrode und dem Teil eine Potentialdifferenz im Bereich von 1 bis 15 KV erzeugt bei einer Feldstärke im Bereich von 0,5 bis 1,5 KV pro Millimeter und wird wenigstens auf die Oberfläche des Teils im Bereich der Entladungsstrecke ein Trägergasstrom gerichtet, in dem eine silizium- und/oder metallorganische Verbindung fein verteilt dispergiert ist.

EP 0 580 944 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes, insbesondere für die Dentalprothetik, wobei auf einem metallischen Teil eine haftvermittelnde Oxidschicht aufgebaut wird, die dann mit einem (Dental-) Kunststoff verbunden wird, wobei zwischen dem metallischen Teil und einer ihr benachbarten Elektrode eine elektrische Spannung aufrechterhalten wird und wobei eine siliziumorganische Verbindung in den Raum zwischen der Elektrode und dem Teil zur Bildung der Oxidschicht eingeleitet wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes, insbesondere für die Dentalprothetik, wobei auf einem metallischen Teil eine haftvermittelnde Oxidschicht aufgebaut wird, die dann mit einem Dentalkunststoff verbindbar ist, die eine Aufnahme für das metallische Teil und einem dieser benachbarten Elektrode aufweist, wobei zwischen dem metallischen Teil und der Elektrode eine elektrische Spannung angelegt ist und wobei eine silizium- und/oder metallorganische Verbindung in den Raum zwischen der Elektrode und dem Teil zur Bildung der Oxidschicht mittels einer Düse einströmt.

Es werden seit langer Zeit Versuche unternommen, insbesondere auf dem Gebiet der Dentalprothetik, einen Metall-Kunststoff-Verbund zu bilden mit einer hohen Haftfestigkeit des Kunststoffes, beispielsweise auf einem metallischen Trägergerüst. Hierbei besteht die Problematik, daß durch die unterschiedlichen Ausdehnungen zwischen dem Metallteil und dem darauf aufgetragenen Kunststoff sogenannte Randspalte entstehen, die eine verminderte Haftfestigkeit zwischen Metall und Kunststoff bilden oder dazu führen.

Für die Herstellung eines solchen Metall-Kunststoff-Verbundes wurde vorgeschlagen, eine haftvermittelnde Zwischenschicht auf einen Metallträger aufzubringen, der zuvor durch Sandstrahlen in seiner Oberfläche behandelt wurde, auf die dann der Kunststoff chemisch und mechanisch angebunden wird. Als haftvermittelnde Schichten werden für solche Metall-Kunststoff-Verbunde auf das Metallteil silikatische Schichten aufgebracht, die die gewünschten Haftverbesserungen mit sich bringen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die mit solchen silikatischen Schichten erzielbaren Haftergebnisse, die sich an der Scherfestigkeit zwischen Metall und Kunststoff messen lassen, von dem Verfahren, mit dem solche Schichten aufgebracht werden, abhängen.

Ein Verfahren bzw. das entsprechende Gerät zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes ist in dem Deutschen Patent 34 03 894 sowie der Produktinformation der Kulzer GmbH "Das Kulzer Silicoater-Verfahren zur Herstellung eines spaltfreien Kunststoff-Metall-Verbundes in der Zahnheilkunde" (100689/D 260 SK dt.) beschrieben. Nach diesem sogenannten "Silicoater-Verfahren" wird auf eine gesandstrahlte Metalloberfläche eine dünne, glasartige  $\text{SiO}_x\text{-C}$ -Schicht aufgebracht, und zwar mittels Flammhydrolysebrenner, anschließend ein aktiviertes Haftsilan aufgetragen und die so gebildete Oberfläche mit einer Opakerschicht versiegelt. Auf diese Schicht kann dann ein Kunststoff aufgetragen werden, wobei sich dieser Metall-Kunststoff-Verbund, insbesondere im Dentalbereich bei der Verblendung von Kronen und Brücken, durch seine Randspaltfreiheit bzw. Scherfestigkeit auszeichnet. Ein anderes Verfahren wird in der aufgeführten Produktinformation als sogenannte "Silicoater MD-Verfahren" beschrieben, bei dem zwischen Kunststoff und Metall eine metallocidierte Schicht (Metalloxidschicht) eingebrannt wird, auf der anschließend eine silikatbildende Lösung eingebrannt wird, wobei es zu einer Eindiffusion und einer anschließenden Bindung des Metalloxids an das Silikatgerüst kommt. Diese Silikatschicht bildet dann ein Haftbett für das aufzubringende Haftsilan, das den Untergrund für einen Opaker bzw. einen Kunststoff bildet.

Ein Verfahren der gattungsgemäßen Art ist in Dental-Labor, XXX, Heft 12/82, Seiten 1711 ff. beschrieben, nach dem auf einem Metallsubstrat in einer Reaktionskammer eine Glimmpolymer-Schicht aufgebracht wird. Hierzu werden die Proben in einem evakuierten Behälter, zwischen einer Anode und einer Kathode gebracht und in die Reaktionskammer aus einem Reservoir Triäthoxymethylsilan und Sauerstoff zugeführt. Unter Anlegung eines Gitterstromes von 80 mA und einem Anodenstrom 0,25 A wird ein Plasma erzeugt, in dem die zwischen 0,1 und 0,3 Torr zugeführten Gase zerlegt werden. Durch Ionenbeschuß werden in der Metalloberfläche chemische Defekte erzeugt, über die es zur Bindung mit der sich ausbildenden Glimmpolymerisationsschicht kommt. Nach dieser Oberflächenaktivierung folgt eine Beschichtung mit einem Haftsilan.

Weiterhin ist in der DD-PS 213 573 ein Plasmareaktor zur Behandlung von in der Zahnmedizin verwendeten Formteilen beschrieben, mit dem auf einem Metallgrundkörper eine Haftvermittlerschicht gebildet wird. Solche vorbehandelten Grundkörper können dann mit Kunststoff verblendet werden. In diesem Plasmareaktor werden die zu beschichtenden Formteile aus Metall als negative Elektrode eingesetzt und ihnen ein gegenüber dem Plasma negatives Elektrodenpotential aufgeprägt. Der Plasmaraum wird über eine Gaszu- und Abführung mit Reaktionsgas gespült.

Die vorstehend angegebenen Verfahren haben sich gut bewährt. Mit diesen Verfahren bzw. den entsprechenden Vorrichtungen können jeweils die Trägerstrukturen in ihrer Gesamtheit mit einer Haftschrift versehen werden. Insbesondere für Reparaturen an einem bereits vorhandenen Metall-Kunststoff-Verbund,

der eine Fehlstelle in dem Kunststoff aufweist, ist eine gezielte Beschichtung des Metallunterbaues im Bereich dieser Fehlstelle nicht möglich.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren erfordern die Einhaltung spezifischer Verfahrensparameter, um eine gleichmäßige  $\text{SiO}_x$ -Haftvermittlungsschicht aufzubringen. Insbesondere sind bei dem vorstehend beschriebenen Flammhydrolyseverfahren die Einhaltung von Verfahrensparametern wie Beflammungszeit, Flammenabstand sowie ausreichende Verwirbelung im Bereich des zu beschichtenden Metallteiles wesentlich.

Ausgehend von dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, mit der eine  $\text{SiO}_x$ -Haftschicht auf einen Metallträger aufgebracht werden kann und mit der es weiterhin möglich ist, den zu beschichtenden Bereich zu selektieren.

Die vorstehende Aufgabe wird bei einem Verfahren der gattungsgemäßen Art dadurch gelöst, daß eine Funkenentladung zwischen der Elektrode und dem Teil erzeugt wird, wobei eine stab- oder nadelförmige Spitze aufweisende Elektrode eingesetzt und im Entladungsraum höchstens Atmosphärendruck aufrechterhalten wird, daß zwischen Elektrode und dem Teil eine Potentialdifferenz im Bereich von 1 bis 15 KV erzeugt wird bei einer Feldstärke im Bereich von 0,5 bis 1,5 KV pro Millimeter und daß wenigstens auf die Oberfläche des Teils im Bereich der Entladungsstrecke ein Trägergasstrom gerichtet wird, in dem eine silizium- und/oder metallorganische Verbindung fein verteilt dispergiert ist.

Hinsichtlich einer Vorrichtung wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine stab- oder nadelförmige Spitze aufweisende Elektrode eingesetzt ist und im Entladungsraum höchstens Atmosphärendruck besteht, daß zwischen Elektrode und dem Teil eine Potentialdifferenz im Bereich von 1 bis 15 KV anliegt bei einer Feldstärke im Bereich von 0,5 bis 1,5 KV pro Millimeter und daß dem Trägergasstrom über eine Dosiereinrichtung die silizium- und oder metallorganische Verbindung dispergiert wird.

Mit dem angegebenen Verfahren bzw. der entsprechenden Vorrichtung ist es möglich, auf dem metallischen Teil sehr gezielt, auch in eng begrenzten Bereichen, eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche abzuscheiden. Durch den Funkenüberschlag zwischen Elektrode und dem metallischen Trägerteil wird dem zu beschichtenden Bereich Energie zugeführt, wodurch die gezielte Beschichtung gefördert wird. Bei der Einleitung einer metallorganischen Verbindung in den Entladungsraum werden auf der Oberfläche die entsprechenden Metalloxide gebildet. Auf der Metalloberfläche scheiden sich die Oxide in Form von Clustern ab, die untereinander agglomerieren und unter dem Einfluß des Funkens (Korona-Funken) Bindung mit dem Metallsubstrat eingehen können. Diese Oxide, insbesondere  $\text{SiO}_2$ , führen zu ausgezeichneten Verbundeigenschaften zwischen Metall und dem darauf aufzubringenden Kunststoff. Das angegebene Verfahren ist einfach handhabbar, da der erforderliche Funken in definierter Weise über die zu beschichtende Oberfläche geführt werden kann. Weiterhin kann mit dem Verfahren eine sehr homogene Beschichtung durchgeführt werden, da der Funken insbesondere an den Stellen überschlägt, an denen erst geringere Schichtstärken auf der Oberfläche des Metallsubstrates abgeschieden wurden.

Mit einem Trägergasstrom von 100 - 500 l/h wird gewährleistet, daß eine minimal erforderliche Menge der silizium- und/oder metallorganischen Verbindung auf den zu beschichtenden Bereich gebracht wird. Bevorzugt wird der Trägergasstrom auf etwa 200 l/h aufrechterhalten. Falls ein Trägergasstrom gewählt wird, der geringer ist, kann nicht gewährleistet werden, daß die für die Schichtbildungsrate notwendige Gaszufuhr realisiert wird.

Bevorzugt wird, insbesondere mit der vorstehenden Größe des Trägergasstromes, die Menge der silizium- und/oder metallorganischen Verbindungen in dem Trägergasstrom eingestellt, wobei eine Konzentration von < 10 Mol-% verwendet wird und der bevorzugte Bereich bei 0,1 - 0,5 Mol-% liegt.

Üblicherweise reicht es aus, daß im Bereich der Entladungsstrecke eine Luftatmosphäre besteht. Um allerdings eine oxidationsempfindliche Legierung mit dem angegebenen Verfahren zu beschichten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, im Entladungsraum eine Edelgasatmosphäre aufrechtzuerhalten.

Um eine optimale Beschichtungsrate auf der Oberfläche des zu beschichtenden Teiles zu erhalten, sollte die Entladungsstrecke auf eine Stromstärke von < 1 mA/mm<sup>2</sup> eingestellt werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, als siliziumorganische Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe der Alkoxisilane einzusetzen; mit einem solchen Alkoxisilan kann das Verfahren insbesondere hinsichtlich des apparativen Aufbaues vereinfacht werden, da sich solche Alkoxisilane durch ihren hohen Dampfdruck auszeichnen und sehr haftfeste und gleichmäßige  $\text{SiO}_2$ -Schichten bilden, da in solchen Alkoxisilanen der erforderliche Sauerstoff bereits enthalten ist.

Um eine gute Verbindung zu dem auf der Haftschicht aufzubringenden Kunststoff zu erreichen, sollte die zu bildende Oxidschicht zumindest zu 50 % aus einer siliziumorganischen Verbindung gebildet werden. Die dieser siliziumorganischen Verbindung zugesetzten weiteren metallorganischen Verbindungen dienen zur Haftoxidation an dem Metallträger, so daß durch diese Zwischenschicht sowohl eine ausreichende Verbindung zu dem Metallträger einerseits und zu dem Kunststoff andererseits hergestellt wird.

Bei Einsatz von silizium- bzw. metallorganischen Verbindungen, die Sauerstoff enthalten, kann zur Erzeugung der gewünschten metalloxidischen Haftschrift auf die zusätzliche Einspeisung eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches verzichtet werden. In solchen Fällen bietet der Einsatz von Stickstoff und/oder Edelgas die Möglichkeit, die Schichtbildungsbedingungen sehr reproduzierbar festzulegen, wobei ggf. durch einen definierten Zusatz an Sauerstoff die notwendige Stöchiometrie von Silizium zu Sauerstoff in der verwendeten siliziumund/oder metallorganischen Verbindung optimiert werden kann.

Dem Gasstrom sollte eine gewisse Konzentration an Wasser, bevorzugt < 50 mol-%, zugemischt werden, und zwar in seiner dampfförmigen Phase, um dadurch die Geschwindigkeit der SiO<sub>2</sub>-Bildung zu erhöhen. Durch diesen Wasserdampf wird auf dem Metallgerüst eine vollständige Hydrolyse der metallorganischen Verbindung erreicht. Das bevorzugte Mol-Verhältnis der metallorganischen Verbindung zu dem Wasser bzw. dem Wasserdampf liegt im Bereich von 1 : 4.

Die Haftung von aus siliziumorganischen Verbindungen gebildeten SiO<sub>2</sub>-Schichten kann dadurch verbessert werden, daß für ausgewählte Metalle, wie beispielsweise titanhaltige Legierungen oder auch Aluminium, Titan-, Zirkonium-, Aluminium- und/oder Zinn-Verbindungen in der Anfangsphase der Schichtbildung eingesetzt oder der siliziumorganischen Verbindung zugesetzt werden. In diesem Zusammenhang haben sich titanhaltige Verbindungen als besonders wirkungsvoll erwiesen.

Bei Verwendung einer siliziumorganischen Verbindung hat sich besonders vorteilhaft ein Tetramethoxysilan bewährt, da dieses Silan einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzt, wodurch der notwendige Luftstrom klein gehalten wird. Es hat sich gezeigt, daß bei zu hoher Zufuhr von Luft der Wirkungsgrad niedrig wird, d. h. die Zeitdauer, mit der das Metallgerüst behandelt werden muß, wird erhöht.

Als silizium- oder metallorganische Verbindung, die schwer flüchtig ist, sollte der Trägergasstrom, mit dem diese Verbindung in den Entladungsraum eingeführt wird, vor Eintritt in den Entladungsraum temperiert werden; hierdurch wird die Rate des Schichtaufbaus heraufgesetzt, d. h. die Behandlungszeit des Metallgerüsts kann, bezogen auf die zu beschichtende Flächeneinheit, reduziert werden.

Nachfolgend werden zwei Ausführungsbeispiele angegeben. Für diese Ausführungsbeispiele wurde eine Vorrichtung verwendet, wie sie in der Figur 1 dargestellt ist. Die Vorrichtung wurde mit folgenden Parametern betrieben:

Angelegte Spannung: 8 kV

Luft/Silanzuführung über eine Lochdüse mit einem Innendurchmesser von 1 mm

Luftführung von 200 l/h

verwendetes Silan: TMOS, Durchsatz 0,3 g/h

#### Ausführungsbeispiel 1

Gegossene Metallsubstrate mit einer Kantenlänge von 2 cm x 1 cm x 0,2 cm wurden mit feinkörnigem Aluminiumoxid (mittlere Körnung 250 µm) mit einem Druck von 4 bar gestrahlt.

Die so vorbereiteten Substrate wurden anschließend durch Funkenentladung in einem Abstand von 5 mm behandelt, wobei ein Luft/Silangemisch über eine Lochdüse mit einem Innendurchmesser von 1 mm dem Entladungsbereich auf dem Substrat zugeführt wurde. Die Behandlungszeit für eine Fläche von 1 x 1 cm<sup>2</sup> betrug 45 Sekunden. Die zwischen Elektrode und Substrat angelegte Spannung betrug 8 kV. Auf diese Oberfläche wurde dann ein Haftsilan (Siliseal der Firma Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim), anschließend eine Opakerschicht (bestehend aus Opakerpulver C 30 und Opakerflüssigkeit, in einem Mischungsverhältnis von 1:1 Gew.%, der Heraeus Kulzer GmbH) aufgetragen. Auf den so vorbereiteten Aufbau wurde ein Kunststoffzylinder mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 3 mm unter Zuhilfenahme eines Metallrings als Präparationshilfsmittel aus einem Dentacolor<sup>®</sup> - Kunststoff (Dentacolor<sup>®</sup> = eingetragenes Warenzeichen der Heraeus Kulzer GmbH) aufgebracht. Bei Dentacolor handelt es sich um einen polymerisierbaren Einkomponenten-Kunststoff. Opaker und Kunststoff wurden nach Herstellerangaben in einem Lichtpolymerisationsgerät ausgehärtet.

Diese Proben wurden dann hinsichtlich der Scherfestigkeit des Metall-Kunststoff-Verbundes nach 30 Minuten Kochtest geprüft mit den nachfolgenden Ergebnissen, wobei der Verfahrensschritt der Behandlung mittels Funkenentladung bei den Leerwerten nicht durchgeführt wurde.

# EP 0 580 944 A1

| Dentallegierung (Metallsubstrat) | Leerwert Scherfestigkeit [MPa] | mit Silikatisierung durch<br>Funkenentladung Scherfestigkeit [MPa] |
|----------------------------------|--------------------------------|--|
| Hera GG                          | 16 ± 2                         | 26 ± 2   |
| Maingold SG                      | 15 ± 2                         | 27 ± 3   |
| Heraenium CE                     | 9 ± 2                          | 25 ± 3   |

## Ausführungsbeispiel 2

Nach diesem Ausführungsbeispiel wurden die Metallsubstrate mit dem Ausführungsbeispiel 1 entsprechenden Verfahrensparametern behandelt und ein entsprechender Metall-Kunststoff-Verbund hergestellt. Gegenüber Ausführungsbeispiel 1 wurde anstelle einer Luft-Silanzuführung eine Argon/Silanzuführung gewählt. Die verschiedenen Metallsubstrate wurden ebenfalls einem 30 Minuten Kochtest unterzogen mit folgenden Ergebnissen:

| Dentallegierung (Metallsubstrat) | Leerwert Scherfestigkeit [MPa] | mit Silanisierung durch<br>Corona-Funken Scherfestigkeit [MPa] |
|----------------------------------|--------------------------------|--|
| Hera GG                          | 16 ± 2                         | 24 ± 3   |
| Maingold SG                      | 15 ± 2                         | 24 ± 2   |
| Pallag M                         | 13 ± 2                         | 22,5 ± 2   |
| Degulor M                        | 14 ± 2                         | 19 ± 2   |
| Heraenium CE                     | 12 ± 2                         | 23 ± 2   |

Die in den Ausführungsbeispielen 1 und 2 eingesetzten Dentallegierungen können wie folgt spezifiziert werden:

- Hera GG - goldreduzierte Goldgußlegierung gemäß Spezifikation DIN 13906 mit 55,6% Au, einem hohen Anteil an Silber (22,9% Ag), 0,6% Pd, 3,8% Pd und 13 % Cu
- Maingold<sup>R</sup> - hochgoldhaltige Goldgußlegierung gemäß Spezifikation DIN 13906 mit 71,0% Au, 12,3% Ag, 2,0% Pt, 2,0% Pd und 12,2% Cu Maingold<sup>R</sup> = registriertes Warenzeichen der Heraeus Kulzer GmbH
- Heraenium<sup>R</sup> - CoCrMo-Modellgußlegierung mit 63,5% Co, 27,8% Cr, 6,5% Mo und geringen Anteilen an Si, C und N Heraenium<sup>R</sup> = registriertes Warenzeichen der W. C. Heraeus GmbH
- Pallag<sup>RM</sup> - Silber-Palladium-Legierung Pallag<sup>R</sup> = registriertes Warenzeichen der Degussa AG
- Degulor<sup>RM</sup> - hochgoldhaltige Goldgußlegierung Degulor<sup>R</sup> = registriertes Warenzeichen der Degussa AG

Die vorstehenden Ausführungsbeispiele zeigen, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Oberflächenbehandlung des Metallsubstrats im Hinblick auf den Leerwert, d.h. ohne eine Behandlung mittels Funkenentladung, auf bis zu 100 % höhere Scherfestigkeitswerte gebracht werden können, wobei dies insbesondere auch für hoch goldhaltige Gußlegierungen, Silber-Palladium-Legierungen, als auch für Kobalt-Chrom-Molybdän-Legierungen gilt.

Nachfolgend wird detailliert eine Vorrichtung zur Herstellung eines Metall-Kunststoffverbundes beschrieben. In der Zeichnung zeigt

- Fig. 1 eine perspektivische Ansicht der Vorrichtung,
- Fig. 2 ein Griffstück, wie es in Verbindung mit der Vorrichtung nach Fig. 1 verwendet wird, wobei die Elektrode in einer Schnittdarstellung gezeigt ist,
- Fig. 3 ein Griffstück entsprechend der Fig. 2 mit einer geänderten Elektrode, und
- Fig. 4 eine Schaltungsanordnung, wie sie in der Vorrichtung nach der Fig. 1 eingesetzt ist.

Die Vorrichtung weist ein Gehäuse 1 mit einer Konsole oder Basisplatte 2 auf. Auf der Konsole 2 ist eine Halterung 3 mit einem Träger 4 befestigt, wobei der Träger 4 ein metallisches Teil 5, beispielsweise ein Trägergerüst für eine aufzubauende Dentalprothese, trägt. Die Halterung 3, der Träger 4 und das metallische Teil 5 sind von einem von einem Faraday-Käfig 6 umgeben, wobei dieser Käfig durch grobe Maschen gebildet wird, beispielsweise durch Metallstäbe, so daß das metallische Teil 5 durch die Maschen des Käfigs 6 hindurch gut zugänglich ist. Seitlich eines hinteren Wandteiles 7 des Gehäuses 1, an dem der Käfig 6 anliegt, sind zwei Zuführleitungen 8, 9 herausgeführt, an deren Ende ein Griffstück 10 angeordnet ist, von dessen Ende eine Elektrode 11 vorsteht, die von einer Hülse 12 umgeben ist. Die eine

Zuführleitung 8 dient als Stromzuführung zu der Elektrode 11, während die andere Zuführleitung 9 eine silizium- und/oder metallorganische Verbindung durch das Griffstück 10 hindurch der Hülse 12 zuführt. Weiterhin sind an dem Gehäuse 1 mehrere Bedienelemente 13, beispielsweise zum Ein-/ oder Ausschalten der Stromversorgung der Elektrode, angeordnet, weitere Bedienungs- und Anzeigeelemente 14 sind seitlich an dem Wandteil 7 des Gehäuses 1 eingesetzt, um die Parameter, mit denen die Vorrichtung betrieben wird, einzustellen, zu steuern und/oder zu überwachen.

Um auf den metallischen Teil 5 die silizium- und/oder metallorganische Verbindung, die über die Zuführleitung 9 der Hülse 12 zugeführt wird, aufzubringen, wird das Gerät an den Bedienelementen 13 eingeschaltet und damit eine Potentialdifferenz zwischen der Elektrode 11 und dem metallischen Teil 5 erzeugt. Die Elektrode 11 wird dann über das Griffstück 10 geführt, der Oberfläche des metallischen Teiles 5 angenähert, wobei die nadelförmige Spitze 15 der Elektrode 11 solchen Bereichen genähert wird, die mit der Verbindung beschichtet werden soll. Je nach Höhe der eingestellten Feldstärke, die im Bereich von 0,5 bis 1,5 KV pro Millimeter beträgt, findet eine elektrische Entladung zwischen der Elektrode 11 und dem metallischen Teil 5 durch Funkenentladung beziehungsweise Korona-Entladung statt. Gleichzeitig mit der Entladung wird über die Zuführleitung 9 die metallorganische Verbindung dem Entladungsraum zwischen der Elektrodenspitze 15 und dem metallischen Teil 5 zugeführt, und zwar in einem Trägergasstrom über eine nicht näher dargestellte Dosiereinrichtung dispergiert zugeführt, die sich dann im Bereich der Entladungszone auf dem metallischen Teil 5, unterstützt durch Energiezufuhr auf das metallische Teil in diesem Bereich, niederschlägt. Mit dieser Anordnung kann das metallische Teil sehr gezielt auch in engen begrenzten Bereichen seine Oberfläche gezielt beschichtet werden.

In den Figuren 2 und 3 sind verschiedene Elektroden-/Düsen-Anordnungen gezeigt, wobei die Anordnung nach der Figur 2 eine Elektrode 11 aufweist, die koaxial von der Hülse 12 umgeben ist. Zwischen der Elektrode 11 und der Hülse 12 wird ein Ringraum 16 gebildet, dem über die Zuführleitung 9 der Trägergasstrom mit der darin dispergierten silizium- und/oder metallorganischen Verbindung zugeführt wird. Darüberhinaus kann die Elektrode 11 in ihrer über das Ende der Hülse 12 vorstehenden Länge eingestellt werden; gleichzeitig kann mit einer solchen Einstellung durch entsprechende Ausbildung des Endes der Hülse 12 beziehungsweise des Endes der Elektrode 11 dazu dienen, den Trägergasstrom mit der Verbindung im Bereich der Elektrodenspitze beziehungsweise des Entladungsraumes einzustellen. Diese Einstellung kann einerseits im Hinblick auf den Austrittskegel erfolgen, andererseits aber auch im Hinblick auf die Stärke des Stromes.

Die Figur 3 zeigt eine vereinfachte Ausführungsform der Elektrode, wobei die Hülse 12, wie sie in Figur 2 gezeigt ist, gleichzeitig die Elektrode bildet, das heißt sie ist aus einem leitenden Werkstoff gebildet, der zu Isolationszwecken von einer zusätzlichen äußeren Isolierung umgeben sein kann, während in der Ausführung nach der Figur 2 die Hülse 12 komplett aus isolierendem Werkstoff gefertigt sein kann. In der Ausführung nach Figur 3 ist die hülsenförmige Elektrode in ihrem Mündungsbereich abgeschrägt, so daß eine Spitze entsteht, um zu gewährleisten, daß ein gezielter Überschlag beziehungsweise gezielte Korona-Bildung zwischen der Spitze und dem metallischen Teil 5 gewährleistet ist.

In Figur 4 ist die elektrische Schaltungsanordnung gezeigt, wobei mit dem Bezugszeichen 16 der Netzanschluß bezeichnet ist, während die Pfeile 17 die Elektrode 11 beziehungsweise den das metallische Teil 12 andeuten. Die Elektroden 11 werden von einer Zündspule 18 gespeist, der ein steuerbarer Schalter 19 oder Impulsverstärker und ein Netzteil mit einem Trenntransformator 20 vorgeschaltet ist. Der Trenntransformator 21, der in Figur 4 als Teil des Netztes 20 dargestellt ist, trennt die Netzversorgung gegenüber dem Hochspannungsteil ab. Die Zündspule 18 erzeugt die erforderlichen Spannungen von 1 bis 15 KV, die wahlweise über den steuerbaren Schalter 19 eingestellt werden. Der steuerbare Schalter 19 weist einen Steuereingang 22 auf, der mit dem Ausgang 23 eines Impulsgebers 24 verbunden ist. Der Impulsgeber 24 besitzt eine eigene Stromversorgung 25, deren Stromversorgung von der Sekundärspule des Trenntransformators 21 abgegriffen wird. Über den Impulsgeber 24 werden Steuerimpulse zur Erzeugung einer Impulsfolge abgeleitet, um die Zündspule 18 mit der gewünschten Frequenz anzusteuern.

## 50 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes, insbesondere für die Dentalprothetik, wobei auf einem metallischen Teil eine haftvermittelnde Oxidschicht aufgebaut wird, die dann mit einem (Dental-) Kunststoff über eine Zwischenschicht aus einem Haftsilan verbunden wird, wobei zwischen dem metallischen Teil und einer ihr benachbarten Elektrode eine elektrische Spannung aufrechterhalten wird und wobei eine siliziumorganische Verbindung in den Raum zwischen der Elektrode und dem Teil zur Bildung der Oxidschicht eingeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine Funkenentladung zwischen der Elektrode und dem Teil erzeugt wird, wobei eine stab- oder nadelförmige

## EP 0 580 944 A1

- ge Spitze aufweisende Elektrode eingesetzt und im Entladungsraum höchstens Atmosphärendruck aufrechterhalten wird, daß zwischen Elektrode und dem Teil eine Potentialdifferenz im Bereich von mindestens 1 KV erzeugt wird bei einer Feldstärke im Bereich von 0,5 bis 1,5 KV pro Millimeter und daß wenigstens auf die Oberfläche des Teils im Bereich der Entladungsstrecke ein Trägergasstrom gerichtet wird, in dem eine silizium- und/oder metallorganische Verbindung gasförmig und/oder fein verteilt dispergiert vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Trägergasstrom von 100 - 500 Litern/Stunde aufrechterhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägergasstrom mit etwa 200 Litern/Stunde aufrechterhalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der silizium- und/oder metallorganischen Verbindung in dem Trägergasstrom auf kleiner 10 Mol-% eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der silizium- und/oder metallorganischen Verbindung in dem Trägergasstrom auf 0,1 - 0,5 Mol-% eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Entladungsraum eine Edelgasatmosphäre erzeugt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenstromdichte an der Oberfläche des Teils im Bereich der Entladungsstrecke kleiner 1 bis 10 mA/mm<sup>2</sup> eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumorganische Verbindung eine Verbindung aus der Gruppe der Alkoxysilane verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung zur Bildung der Oxidschicht zu mindestens 50 % eine siliziumorganische Verbindung ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägergas ein inertes Gas oder ein Gasgemisch aus Sauerstoff, Stickstoff und/oder Edelgas eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gasstrom Wasser in einer Konzentration kleiner 50 Mol-% zugesetzt wird, daß in den Bereich der Entladungsstrecke in seiner dampfförmigen Phase eingebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Mol-Verhältnis der metallorganischen Verbindung zu Wasser zwischen 1:0,5 bis 1:4 eingestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als metallorganische Verbindung eine Titan-, Zirkonium-, Aluminium- und/oder Zinn-Verbindung eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als metallorganische Verbindung im wesentlichen eine Titan-Verbindung eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumorganische Verbindung Tetramethoxysilan eingesetzt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas vor Eintritt in den Entladungsraum temperiert wird.
17. Vorrichtung zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbundes, insbesondere für die Dentalprothetik, wobei auf einem metallischen Teil eine haftvermittelnde Oxidschicht aufgebaut wird, die dann mit einem Dentalkunststoff verbindbar ist, die eine Aufnahme für das metallische Teil und einem dieser benachbarten Elektrode aufweist, wobei zwischen dem metallischen Teil und der Elektrode eine



elektrische Spannung angelegt ist und wobei eine silizium- und/oder metallorganische Verbindung in den Raum zwischen der Elektrode und dem Teil zur Bildung der Oxidschicht mittels einer Düse einströmt, dadurch gekennzeichnet, daß eine stab- oder nadelförmige Spitze (15) aufweisende Elektrode (11;17) eingesetzt ist und im Entladungsraum höchstens Atmosphärendruck besteht, daß zwischen Elektrode (11;17) und dem Teil (5) eine Potentialdifferenz im Bereich von 1 bis 15 KV anliegt bei einer Feldstärke im Bereich von 0,5 bis 1,5 KV pro Millimeter und daß dem Trägergasstrom über eine Dosiereinrichtung die silizium- und/oder metallorganische Verbindung dispergiert wird.

- 5
- 10
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (11;17) ein stiftförmiger Hohlstift ist, durch den der Trägergasstrom geleitet wird.
19. Vorrichtung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Spitze (15) der Elektrode (11;17) einen Durchmesser von etwa 0,3 mm bis 1 mm aufweist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

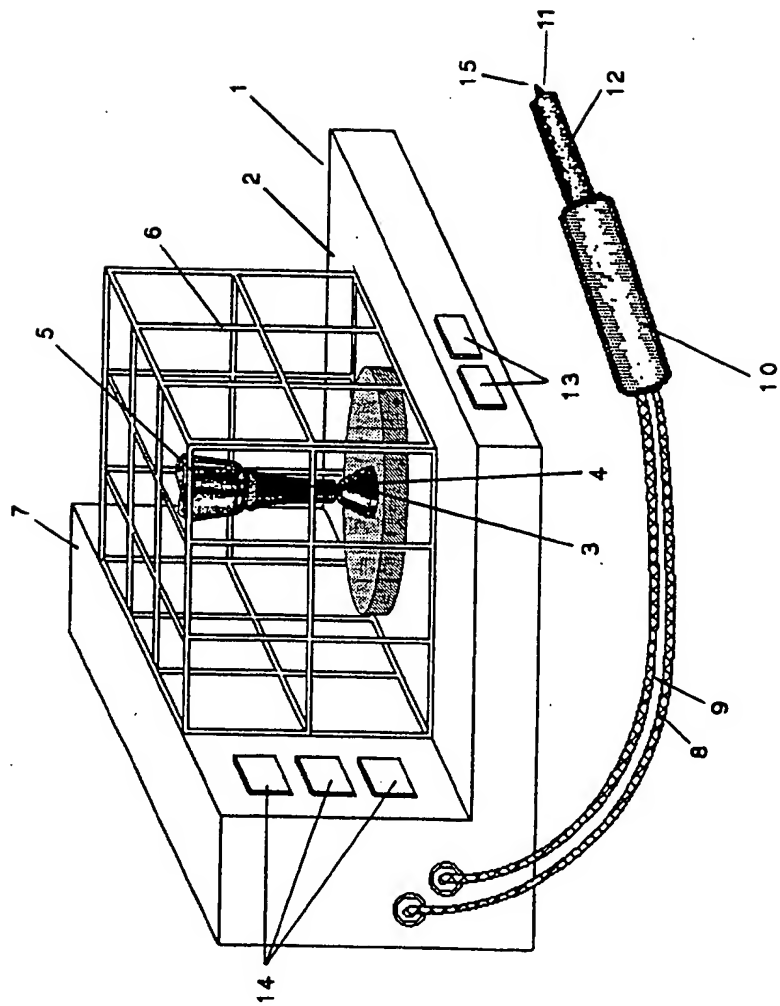


Fig. 1

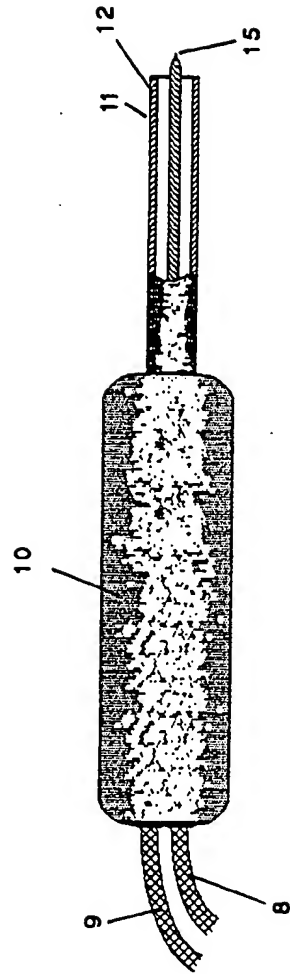


Fig. 2

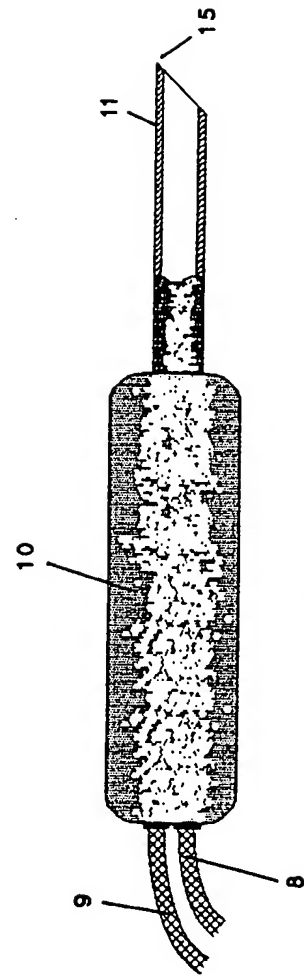


Fig. 3

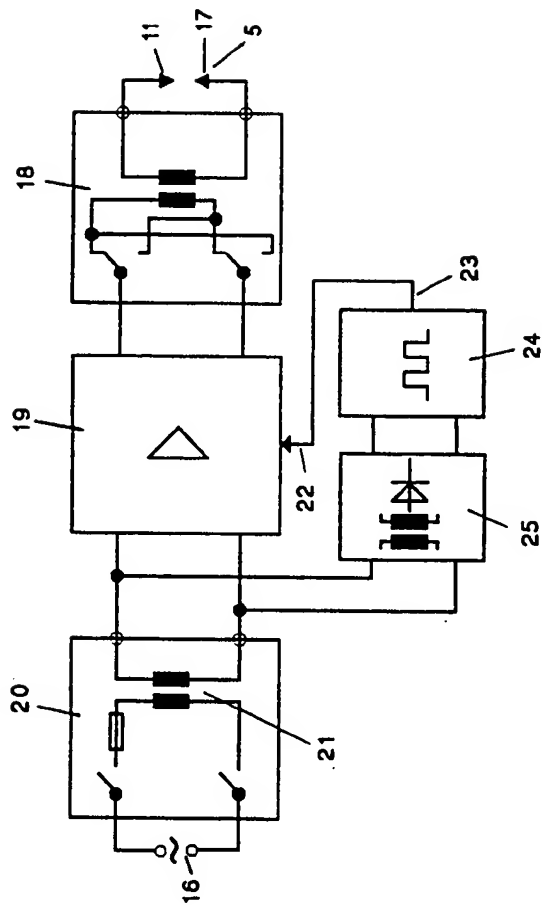


Fig. 4



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |   | EP 93103917.6                                     |
|--|--|---|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                      | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IN C <sup>1</sup> ) |
| A  | <u>EP - A - 0 327 311</u><br>(HITACHI CHEMICAL CO., LTD.)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-10 *      | 1-19                                      | C 23 C 18/12<br>C 23 C 16/40                      |
| A  | <u>US - A - 4 981 724</u><br>(ARTHUR K. HOCHBERG et al.)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-10 *       | 1-19                                      |   |
| A  | <u>US - A - 4 900 591</u><br>(BRIAN R. BENNET et al.)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-20 *          | 1-19                                      |   |
| A  | <u>US - A - 4 099 990</u><br>(DAVID EMMERSON BROWN et al.)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-9 *      | 1-19                                      |   |
| A  | <u>EP - A - 0 387 403</u><br>(AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-10 * | 1-19                                      | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (IN C <sup>1</sup> ) |
| A  | <u>EP - A - 0 299 754</u><br>(THE BOC GROUP, INC.)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-27 *             | 1-19                                      | C 23 C  |
| A  | <u>EP - A - 0 151 233</u><br>(KULZER & CO. GMBH)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche<br>1-19 *               | 1-19                                      |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.   |  |   |   |
| Recherchenort<br>WIEN  |  | Abschlußdatum der Recherche<br>15-10-1993 | Prüfer<br>HAUK                                    |
| <div><div><div>EPA Form 1503 (02/92)</div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN<br/>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : mündliche Offenbarung<br/>P : Zwischenschrift<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div><div><div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div></div> |  |   |   |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**